

AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA MECÂNICA E DA MOLHABILIDADE DE FIBRAS DE ARAMIDA APÓS TRATAMENTO COM PLASMA DE ARGÔNIO

Mariana Oliveira Santos

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

Orientadores: Renata Antoun Simão

Fernando Luiz Bastian

Rio de Janeiro

Abril de 2017

AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA MECÂNICA E DA MOLHABILIDADE DE
FIBRAS DE ARAMIDA APÓS TRATAMENTO COM PLASMA DE ARGÔNIO

Mariana Oliveira Santos

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO
LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA
(COPPE) DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE
DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE
EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS.

Examinada por:

Prof. Renata Antoun Simão, D.Sc.

Prof. Marysilvia Ferreira da Costa, D.Sc.

Prof. Verônica Maria de Araújo Calado, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

ABRIL DE 2017

Santos, Mariana Oliveira

Avaliação da resistência mecânica e da molhabilidade de fibras de aramida após tratamento com plasma de argônio / Mariana Oliveira Santos. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2017.

XI, 35 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: Renata Antoun Simão

Fernando Luiz Bastian

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2017.

Referências Bibliográficas: p. 33-35.

1. Aramida. 2. Plasma. 3. Fibra 4. Argônio. I. Simão, Renata Antoun., *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. III. Título

*Dedico este trabalho ao meu pai,
Athayde da Costa Santos,
minha maior inspiração e
meu apoio incondicional*

AGRADECIMENTOS

À minha mãe que é meu maior exemplo de força e amor e cujos esforços me possibilitaram chegar até aqui.

Ao meu pai que sempre esteve ao meu lado e me deu suporte para superar os desafios e obstáculos que surgiram ao longo dessa jornada.

À minha avó que me motiva a tentar ser sempre melhor.

Às minha irmãs e ao meu irmão que são meus alicerces e meu maior motivo de orgulho.

Ao meu namorado que me apoiou e não me deixou desistir.

À minha querida professora, Renata, que aceitou enfrentar esse desafio comigo, apesar de todos os problemas e dificuldades que tínhamos pela frente, que me acolheu, incentivou, orientou e sem a qual eu não teria conseguido alcançar meu objetivo.

Ao Zé que, sempre tão solícito, foi peça fundamental desse trabalho.

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA MECÂNICA E DA MOLHABILIDADE DE FIBRAS DE ARAMIDA APÓS TRATAMENTO COM PLASMA DE ARGÔNIO

Mariana Oliveira Santos

Abril/2017

Orientadores: Renata Antoun Simão

Fernando Luiz Bastian

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Esse trabalho apresenta a análise da resistência mecânica, da molhabilidade e da morfologia da superfície de fibra de aramida tratada com plasma de argônio. A fibra foi tratada com plasma de argônio com vácuo de 8×10^{-1} bar com potência de 50 e 100 W, sendo que para cada potência foram realizados ensaios com duração de 1, 3 e 5 minutos. Os ensaios realizados foram ensaios de tração, tensiometria e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Por meio da análise dos resultados, observou-se que, para o tratamento com 100 Watts, a fibra apresentou uma melhoria na sua molhabilidade além de um aumento de 47% na resistência da fibra para o tratamento com duração de 3 minutos e, para o tratamento com duração de 5 minutos, nota-se que o valor da resistência começa a decair. O tratamento com plasma também aumentou a rugosidade da superfície da fibra e causou a inclusão de incrustações na mesma, indicando uma possível melhoria no intertravamento mecânico entre fibra e matriz.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

EAVLUATION OF MECHANICAL RESISTANCE AND WETABILITY OF
ARAMIDE FIBERS AFTER ARGON PLASMA TREATMENT

Mariana Oliveira Santos

April/2017

Advisors: Renata Antoun Simão

Fernando Luiz Bastian

Department: Metallurgical and Materials Engineering

This work presents the analysis of mechanical strength, wettability and the surface of aramid fiber treated with argon plasma. The fiber was treated with argon plasma with a vacuum of 8×10^{-1} bar with power of 50 and 100 Watts, and, for each voltage, tests were carried out with duration of 1, 3 and 5 minutes.

The tests performed were tensile tests, tensiometry and scanning electron microscopy (SEM)

By analyzing the results, it was observed that, for the 100 Watt treatment, the fiber presented an improvement in its wettability and an increase of 47% in the fiber's strength resistance for the treatment duration of 3 minutes and, for the duration of 5 minutes, it is noticed that the value of the strength resistance begins to decay. The plasma treatment also increased the roughness of the fiber surface and caused the inclusion of incrustations on it, indicating a possible improvement in the mechanical interlock between fiber and matrix.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	ix
LISTA DE TABELAS	xi
1. Introdução.....	1
2. Revisão Bibliográfica.....	2
2.1 Conceito geral	2
2.2 Classificação dos materiais compósitos.....	3
2.3 Fibra de aramida	7
2.4 Matrizes	9
2.5 Adesão fibra-matriz	10
2.6 tensão superficial	13
3. Motivação.....	14
4. Materiais e métodos	16
4.1 Fibra e sistema de plasma	16
4.2 Testes	17
5. Resultados	20
6. Discussão.....	29
7. Sugestão para trabalhos futuros.....	32
8. Referências Bibliográficas	33

LISTA DE FIGURAS

Figura 2-1 Relação entre a resistência σ_f e o diâmetro d da fibra	3
Figura 2-2 Aramida para-orientada	7
Figura 2-3 Aramida meta-orientada	8
Figura 2-4 Processo de fiação úmida e jateamento seco para produção de fibras de aramida	8
Figura 2-5 Fórmula química do anidrido maleico	11
Figura 4-1 Sistema para tratamento com plasma.....	17
Figura 4-2 EMIC DL 10.000	18
Figura 4-3 Corpos de prova.....	18
Figura 4-4 Aparelho de tensiometria	20
Figura 5-1 Fibra sem tratamento com aumento de 20k.....	21
Figura 5-2 Fibra tratada com 50 Watts durante 1 minuto com aumento de 10k.....	21
Figura 5-3 Fibra tratada com 50 Watts durante 3 minutos com aumento de 10k.....	21
Figura 5-4 Fibra tratada com 50 Watts durante 5 minutos com aumento de 10k.....	22
Figura 5-5 Fibra tratada com 100 Watts durante 1 minuto com aumento de 10k.....	22
Figura 5-6 Fibra tratada com 100 Watts durante 3 minutos com aumento de 10k.....	22
Figura 5-7 Fibra tratada com 100 Watts durante 5 minutos com aumento de 10k.....	22
Figura 5-8 Fibra tratada com 50 Watts durante 5 minutos com aumento de 20k.....	23
Figura 5-9 Fibra tratada com 50 Watts durante 5 minutos com aumento de 20k.....	23
Figura 5-10 Fibra tratada com 100 Watts durante 3 minutos com aumento de 20k.....	23
Figura 5-11 Fibra tratada com 100 Watts durante 3 minutos com aumento de 20k.....	23
Figura 5-12 Fibra tratada com 100 Watts durante 5 minutos com aumento de 20k.....	24
Figura 5-13 Fibra tratada com 100 Watts durante 5 minutos com aumento de 20k.....	24
Figura 5-14 Gráfico do FTIR da fibra de aramida.....	25
Figura 5-15 Gráfico de absorção de água pela fibra.....	27
Figura 5-16 Gráfico de absorção de água pela fibra.....	27

Figura 5-17 Tensão crítica da fibra sem tratamento	28
Figura 5-18 Tensão crítica da fibra sem tratamento	28
Figura 5-19 Tensão crítica da fibra tratada com 50 Watts por 5 minutos	28
Figura 5-20 Tensão crítica da fibra tratada tratada com 50 Watts por 5 minutos	28
Figura 5-21 Tensão crítica da fibra tratada com 100 Watts por 3 minutos	29
Figura 5-22 Tensão crítica da fibra tratada com 100 Watts por 3 minutos	29
Figura 5-23 Tensão crítica da fibra tratada com 100 Watts por 5 minutos	29
Figura 5-24 Tensão crítica da fibra tratada com 100 Watts por 5 minutos	29

LISTA DE TABELAS

Tabela 4-1 Grupos de Corpos de Prova.....	19
Tabela 5-1 Resultados do teste de tração.....	26
Tabela 5-2 Valores para tensão superficial crítica da fibra	28

1. INTRODUÇÃO

Os materiais compósitos vêm sendo usados na indústria há muitos anos, quando ainda nem se havia criado o termo “material compósito” para designar esse tipo de material. Inicialmente os materiais compósitos mais presentes no cotidiano eram os naturais, como madeira, que é um composto de fibras resistentes e flexíveis de celulose em uma matriz de lignina que mantém as fibras unidas, como os ossos humanos, que são constituídos de uma matriz mineral a base de cálcio reforçada por colágeno, e como alguns minerais. Hoje em dia os materiais compósitos sintéticos estão cada vez mais desenvolvidos e mais presentes na indústria e no cotidiano das pessoas.

Hoje em dia existe uma necessidade grande de obter propriedades que os materiais existentes não são capazes de oferecer. Essa necessidade foi o combustível para uma maior pesquisa e desenvolvimento na área dos materiais compósitos, que visam, exatamente, melhoria das propriedades ao aliar dois ou mais materiais. Com isso os materiais compósitos são usados hoje em grande escala e em diversos setores diferentes da indústria, desde bens da indústria básica, como equipamentos esportivos, pisos, pranchas e móveis, até indústrias mais sofisticadas e especializadas, como a automobilística e a aeroespacial.

Além disso, hoje existe uma grande procura por aplicação desse tipo de material na indústria de óleo e gás, especialmente no Brasil, devido ao pré-sal, que exige que dutos cada vez mais pesados sejam lançados a profundidades cada vez maiores e sujeitos a condições cada vez mais críticas, tornando os projetos cada vez mais dispendiosos e, por vezes, inviáveis. Por isso há uma demanda por estudo mais profundos nessa área de materiais compósitos, pois é necessário saber exatamente quais são suas propriedades e seu comportamento para que se possa ampliar sua aplicação com segurança.

As inúmeras novas aplicações de materiais compósitos que vêm surgindo e que vêm sendo estudadas criam uma necessidade de se entender melhor as propriedades desses materiais. No caso da indústria de óleo e gás, a aplicação em dutos flexíveis coloca em evidência as propriedades mecânicas do material, o que motivou esse estudo. Considerando a aplicação do material compósito em situações de altas cargas trativas, é necessário conhecer bem as propriedades mecânicas do material e o mecanismo que

permite que o material resista à essas cargas. Esse mecanismo é exatamente proveniente da interação fibra-matriz e extremamente dependente da molhabilidade da fibra pela matriz, do tamanho da fibra e da adesão da fibra à matriz, fatores que vão definir a capacidade de transferência de carga da matriz, dútil e com baixa resistência mecânica, para as fibras, de alta resistência mecânica.

Além de um melhor conhecimento sobre o mecanismo de transferência de carga e a capacidade de resistência mecânica, intrínsecos ao material, há a necessidade de melhoria dessas propriedades. A busca por métodos que permitam essa melhoria é constante e não basta que seja apenas eficiente, ele também devem ser ecologicamente correto. Nesse cenário um método que se mostra bastante interessante é o tratamento por plasma, que permite alteração na superfície da fibra, alterando a interação fibra-matriz e, conseqüentemente, a resposta do material a solicitações mecânicas, além de ser um métodos sem subprodutos de reações corrosivas, o que o torna um método mais amigável ecologicamente.

Esse trabalho tem como objetivo analisar os efeitos do tratamento de plasma com argônio na resistência mecânica e na superfície da fibra de aramida.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 CONCEITO GERAL

O conceito de materiais compósitos não é novo. Materiais compósitos se caracterizam por possuírem duas ou mais fases, com interface clara entre elas, que possuem propriedades físicas e químicas distintas, que são unidas para formarem o novo material que apresente alguma propriedade desejada superior à propriedade apresentada pelos materiais originais isolados. Na natureza é possível encontrar muitos materiais compósitos, como o caso da madeira, por exemplo, que se trata de uma matriz de lignina (rígida) reforçada por fibras de celulose (flexíveis e resistentes). Osso é outro exemplo de compósito natural, uma matriz de apatita (mineral do grupo dos fosfatos duro, porém frágil) reforçada por fibras de colágeno (proteína forte, porém mole) [1].

Também existem, há anos, diversos materiais com vasto uso na indústria, mas cujo conceito de compósito veio a ser aplicado depois, como, por exemplo, cimento misturado à areia que forma o concreto, negro de fumo misturado à borracha para l

conferir maior resistência. No entanto, pode-se dizer que os estudos nessa área começaram a se desenvolver na década de 1960, isso devido à necessidade de materiais mais resistentes e duros, porém mais leves, em áreas como a aeroespacial. Hoje essa necessidade existe também na área de óleo e gás, principalmente offshore, à medida que os campos novos descobertos são encontrados a profundidades cada vez maiores, o que traz a necessidade de materiais mais resistentes a altas pressões, mais leves e mais baratos [1].

2.2 CLASSIFICAÇÃO DOS MATERIAIS COMPÓSITOS

Para que um compósito possa ser usado estruturalmente ele precisa apresentar unidade microestrutural com diâmetro pequeno, por causa do efeito do tamanho: quanto menor o tamanho, menor a probabilidade de o material possuir imperfeições. Podemos ver na Figura 2-1 apresentado abaixo que, à medida que aumenta o diâmetro de uma fibra de carbono, diminui a resistência da fibra [2].

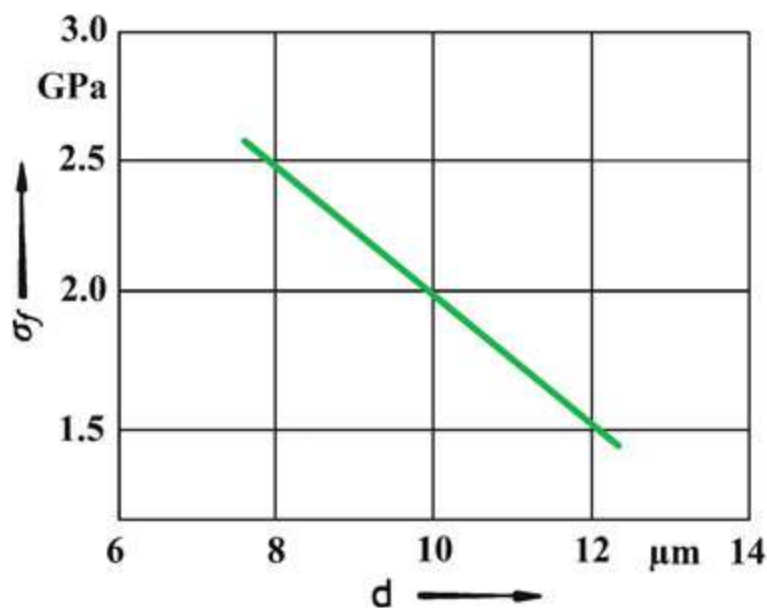


Figura 2-1 Relação entre a resistência σ_f e o diâmetro d da fibra [2]

Os materiais compósitos podem ser classificados em três grupos:

- Estruturais;
- Reforçados com partículas;
- Reforçados com fibras.

Os compósitos estruturais podem ser laminares, quando folhas ou painéis bidimensionais são empilhados e unidos fisicamente com uma direção preferencial de alta resistência, ou podem ser painéis em sanduíche, quando suas folhas (faces) mais resistentes são unidas por um material menos denso e menos rígido com o objetivo de diminuição de massa. Esse tipo de compósito possui bastantes aplicações na indústria de construção civil e também na aeroespacial.

Os compósitos reforçados com partículas podem ser reforçados com partículas grandes, nos quais as interações dos materiais não se apresentam em nível atômico ou molecular e acabam por ser rígidas e por restringirem os movimentos da matriz, ou podem ser reforçados com partículas por dispersão, nos quais as partículas de reforço variam entre 0,01 e 0,1 μm , o que dificulta o movimento de discordâncias e restringem a deformação plástica, promovendo uma melhora na tensão de escoamento do material e no limite de resistência à tração[2].

Os compósitos reforçados com fibras são os que apresentam mais aplicações práticas quando se busca alta resistência e/ou rigidez aliado a baixo peso. A forma fibrosa de um material possui elevada resistência à tração e alto módulo de elasticidade, por isto este tipo de material é usado atualmente como material de engenharia em combinação com uma matriz que, além de envolver e proteger a fibra, deforma sob a ação de uma força e distribui a tensão, impedindo a propagação de falhas [3]. Além das boas propriedades mecânicas da fibra e da matriz, um fator muito importante quando se trata da aplicação de materiais compósitos reforçados por fibra é a capacidade de transferência de carga da matriz para as fibras e, para que essa transferência ocorra, é necessário que um comprimento mínimo da fibra seja respeitado, esse comprimento é definido como comprimento crítico (Equação 1).

$$L_c = \sigma_f D / 2\tau \quad (1)$$

em que σ_f é a resistência da fibra, D é o diâmetro da fibra e τ a resistência interfacial [4].

É necessário que as fibras apresentem uma alta razão de aspecto (comprimento/diâmetro) que, como explicado acima, permite que haja significativa transferência de carga da matriz para a fibra e, por último, precisa que as fibras

apresentem alta flexibilidade, que é uma característica presente em materiais de pequeno diâmetro[4].

Acredita-se que a primeira pessoa a demonstrar que fibras eram mais resistentes que o material na sua forma bruta foi Griffith, que mediu a resistência à tração de varetas de vidro e fibras de vidro de diferentes diâmetros e constatou que, à medida que os diâmetros diminuía, as fibras e varetas se tornavam mais resistentes e Griffith atribuiu esse comportamento ao fato de que, quanto menor o diâmetro, menor a probabilidade de ser formada no material, durante a produção e o manuseio, uma superfície com defeito capaz de induzir a falha. Por extrapolação, Griffith constatou que, para diâmetros muito pequenos, a resistência encontrada seria muito próxima da força de coesão teórica entre camadas adjacentes de átomos, enquanto que para diâmetros maiores, a resistência da fibra apreciaria uma queda e se aproximaria dos valores obtidos para o material em sua forma bruta[4].

Existem estudos que dizem que nem todos os tipos de fibras apresentam essa mesma explicação para o aumento da resistência, como no caso das fibras poliméricas em que a justificativa para apresentar uma maior resistência à tração do que o material bruto seria que em uma fibra polimérica há cadeias do polímero extremamente alinhadas e longas, prevalecendo ligações primárias, enquanto no material na sua forma bruta há material cristalino e amorfo, cujas ligações entre cadeias são mais fracas que são as ligações secundárias[4].

Para materiais cristalinos a justificativa seria que um único cristal tende a ter uma densidade de discordância menor do que um sólido policristalino, isso justifica o fato de materiais na forma denominada “whisker”, que é um monocristal, serem muito mais resistentes que os mesmos materiais na forma bruta policristalina. Esses “whiskers” fazem referência ao pelos do bigode do gato, extremamente finos e resistentes, e são uma forma de reforço muito resistente[4].

Por conta da boa resistência das fibras elas podem ser aplicadas estruturalmente, para isso elas precisam estar unidas por um elemento ligante ou uma matriz, como no caso de compósitos. A matriz deve ter uma boa interação com as fibras, molhando-as completamente para manter as fibras unidas e promover apoio estrutural, a matriz também vai proteger as fibras, tanto de danos externos quanto de ações do ambiente.

Outro artifício que pode ser utilizado em compósitos é a adição de partículas de preenchimento que podem ter diversas funcionalidades como:

- Redução de custo
- Redução de peso
- Proteção contra fumaça
- Redução da flamabilidade
- Proteção contra degradação ultravioleta
- Aumento da resistência ao calor
- Aumento da rigidez
- Redução da contração
- Alteração das propriedades elétricas
- Modificação do peso específico
- Aumento da resistência à compressão
- Maior capacidade de lubrificação
- Redução da permeabilidade
- Aumento da resistência ao impacto
- Maior estabilidade dimensional

Um critério muito importante a ser lembrado quanto à aplicação de materiais compósitos reforçados por fibra é que o reforço nas propriedades trazido pelas fibras acontece principalmente em tração e na direção das fibras. Na direção transversal a essa existe pouco ou nenhum reforço resultante da adição de fibras. No sentido de tentar ganhar essa resistência em mais de uma direção, começaram a ser utilizados os compósitos com fibras arranjadas bi-dimensionalmente ou tri-dimensionalmente ou até mesmo orientadas aleatoriamente. Ainda assim não é garantia que todas as direções receberão o mesmo reforço, o que é característico da anisotropia dos materiais compósitos reforçados por fibras[1].

Um compósito que é largamente usado na indústria é o composto por um material polimérico como matriz reforçado por fibras de vidro, devido à sua resistência, leveza e custo relativamente baixo, embora possua módulo de rigidez não muito alto. Por esses motivos, esses materiais são usualmente chamados de compósitos básicos e tem seu uso, em maior volume, aplicado em indústrias como a automobilística[2].

Os chamados compósitos avançados são feitos com outras fibras que combinam alta resistência e rigidez como:

- Fibra de aramida - bem mais leve e mais resistente que a de vidro. É usualmente conhecida por Kevlar, que é o nome comercial dado à fibra produzida pela Du Pont's
- Fibra de carbono - fibras de elevada resistência à tração, porém são quebradiças e com baixa deformação .

Essas fibras têm suas aplicações justificadas por aplicações em indústrias que necessitam de elevado desempenho, como a aeroespacial e, atualmente, a de petróleo, onde a aplicação é capaz de justificar seu alto custo de produção[2].

2.3 FIBRA DE ARAMIDA

A fibra de aramida é uma fibra orgânica sintética originária do grupo das poliamidas de cadeia longa. Esse grupo engloba tanto o nylon, que é um nome genérico para qualquer poliamida de cadeia longa, como também a aramida que é um termo genérico para uma classe de poliamidas aromáticas. Em termos práticos isso significa que a fibra de aramida é formada por uma poliamida sintética de cadeia longa, em que pelo menos 85% das ligações amida estão diretamente ligadas a dois anéis aromáticos. Alguns dos nomes comerciais conhecidos são Kevlar e Nomex (Du Pont), Twaron, Teijinconex e Technora (Teijin Aramid). A diferença básica entre Kevlar e Nomex é que Kevlar tem anéis aromáticos para-orientados, ou seja, as ligações de cada anel aromático são paralelas, enquanto Nomex é meta-orientado, com as ligações formando ângulos de 120° umas com as outras. Teijinconex é semelhante ao Nomex enquanto Twaron é semelhante ao Kevlar, já a Technora é uma copoliamida. A estrutura química da aramida em sua forma para-orientada e meta-orientada estão apresentadas nas Figura 2-2 e *Figura 2-3* abaixo.

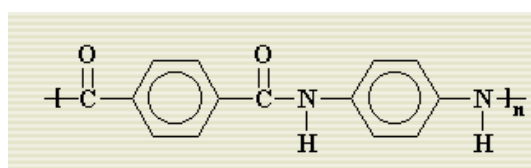


Figura 2-2 Aramida para-orientada [5]

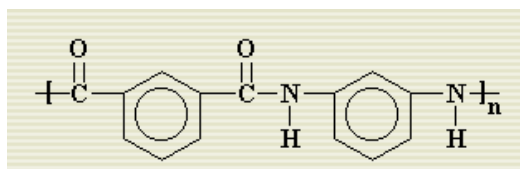


Figura 2-3 Aramida meta-orientada [5]

A estrutura química básica da fibra de aramida é composta de unidades aromáticas orientadas para-substituídas, o que a torna um polímero rígido de forma cilíndrica alongada. A estrutura cilíndrica rígida resulta numa temperatura de transição vítrea elevada e baixa solubilidade, que torna difícil a produção destes polímeros por meio de técnicas convencionais. Para solucionar esse problema, elas são fiadas a partir de soluções líquidas de polímeros por fiação úmida e jateamento seco como mostrado na Figura 2-4.

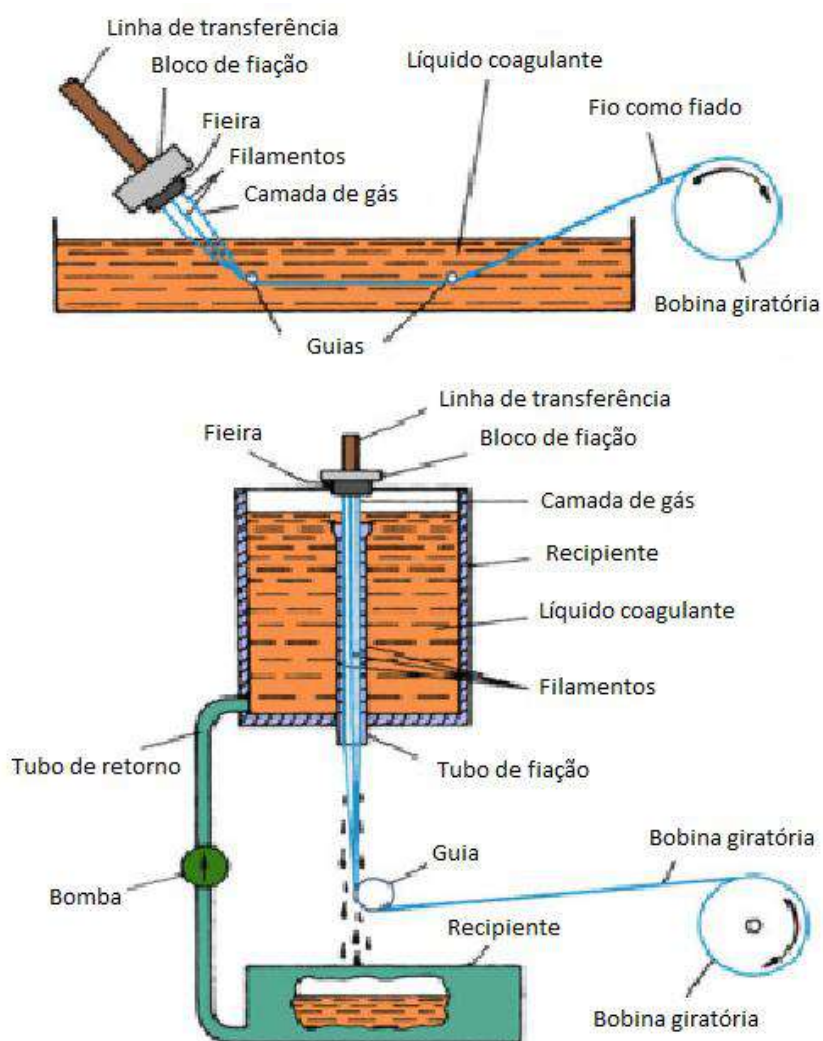


Figura 2-4 Processo de fiação úmida e jateamento seco para produção de fibras de aramida [2]

As fibras de aramida combinam alta resistência com alto módulo específico, são leves, além de terem excelente estabilidade térmica e inércia química e possuírem diversas aplicações, desde isolamento térmico, cintos de segurança, velas, equipamentos esportivos, até coletes à prova de balas. Como fibra sintética, a poliamida é considerada uma das mais amigáveis para a pele por possuir maciez e flexibilidade, por isso as fibras são muito utilizadas na indústria têxtil. Dentro do grupo das poliamidas, as fibras de aramida apresentam menor maciez, porém maior resistência à abrasão[5].

Apesar de todos os benefícios apresentados, o uso de fibras de aramida como reforço de materiais compósitos é limitado pelo fato de apresentar uma adesão na interface fibra-matriz fraca, o que ocorre por conta de superfície lisa e sua estrutura quimicamente inerte. Para modificar isso alguns processos químicos e físicos podem ser utilizados, afim de possibilitar uma ligação mais forte entre fibra e matriz. Alguns deles serão vistos mais a frente.

2.4 MATRIZES

O tipo de matriz mais utilizado para materiais compósitos é a matriz polimérica e isso se deve ao fato de que:

- Em geral, as propriedades mecânicas dos polímeros são inadequadas para várias aplicações. As suas resistências são muito inferiores se comparadas com as de metais e cerâmicos. Isto significa que existe um grande benefício potencial usando o processo de reforço em materiais poliméricos;
- O processamento de compósitos poliméricos não necessita de altas pressões e de altas temperaturas, além de resultarem em produtos leves.

Uma classificação simples dos polímeros os divide em termorrígidos, termoplásticos e elastômeros sendo todos importantes para compósitos [6].

A combinação de baixa densidade, resistência química, custo baixo e um balanço entre rigidez e tenacidade permite que termoplásticos ocupem espaço de outros materiais em muitas aplicações importantes [7]. Termoplásticos consistem em longas cadeias de moléculas com comprimento da ordem de 20 à 30 nm [8] e fluem facilmente sob tensão sem necessitar de elevadas temperaturas, permitindo assim serem fabricadas na forma solicitada e mantendo a forma quando resfriado à temperatura ambiente. Estes

polímeros podem ser repetidamente aquecidos, fabricados e resfriados e, conseqüentemente, podem ser reciclados. Os termoplásticos mais conhecidos são acrílico, nylon (poliamida), polietileno, poli(éter-éter cetona) e poliestireno e polipropileno.

Polímeros termorrígidos são aqueles que sofrem transformação irreversível quando submetidos às influências de calor devido à formação de ligações covalentes [9]. A reação de polimerização, responsável pela transformação, é geralmente chamada de cura e o produto forma uma estrutura de rede tridimensional que não consegue ser fundida. Os termorrígidos não podem ser moldados após a cura e são normalmente curados em moldes já em sua configuração final. O processo de cura de resinas é muito exotérmico, sendo crítico quando seções espessas são moldadas. Sabe-se que a cura dos termorrígidos num molde aquecido possui uma espessura crítica e que o tempo do ciclo de cura não é proporcional à espessura da peça [10]. Todas essas questões fazem com que o processo de produção de polímeros termorrígidos seja mais complicado e dispendioso que o de polímeros termoplásticos.

Os termorrígidos reforçados geralmente têm uma melhor resistência à fluência do que os termoplásticos reforçados e permitem temperaturas de trabalho mais altas. As suas desvantagens são a dificuldade de armazenagem e a dificuldade de fabricação. Um termorrígido bastante usado na indústria é resina epóxi que, além de ser usado como matriz para materiais compósitos, possui vasta aplicação na indústria, como tintas, pisos e até aplicações estruturais. É uma resina que apresenta bom isolamento elétrico, alta resistência à corrosão e resistência química e capacidade de adesão a uma infinidade de substratos. Uma característica interessante é que durante o processo de cura apresenta baixa retração volumétrica. É uma resina de fácil processamento e com boas propriedades resultantes do processamento [11].

2.5 ADESÃO FIBRA-MATRIZ

Um dos grandes problemas de compósitos com reforços poliméricos é a adesão fibra-matriz. Essa questão faz com que haja interesse em pesquisa e desenvolvimento de métodos que possam modificar essa adesão. Os métodos para modificar a interface fibra-matriz podem ser divididos em duas categorias: alteração do caráter químico da matriz e modificação geral das superfícies de fibras, incluindo modificação física e

química. A modificação da matriz é obtida principalmente com aditivos, dos quais o mais comum é o polímero anidrido maleico grafitizado, que consiste em uma macromolécula igual a da matriz, mas com enxerto de grupos funcionais polares contendo oxigênio, como o anidrido maleico que é um composto orgânico cuja fórmula está apresentada na Figura 2-5 [12] [13].

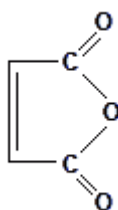


Figura 2-5 Fórmula química do anidrido maleico [13]

Dentre as técnicas de modificação física da superfície, descargas de plasma são as mais exploradas [14]. Nesta técnica, as fibras são expostas a um ambiente de plasma (gás ionizado), à pressão atmosférica ou baixa, o que causa reações e modificações superficiais que variam de ataque à incorporação de grupos funcionais e mudanças na energia de superfície. Tratamentos de plasma são capazes de modificar a composição química de superfície e a estrutura física sem alterar as propriedades a granel [15]. Além disso, quando usado a baixa pressão, o consumo de gás do processo é minimizado e o tratamento gera pouco ou nenhum resíduo de processo, por isso é um processo considerado "eco-friendly" [12].

Quando o plasma de um gás é criado ele pode reagir com as fibras (ou qualquer substrato) de forma que o gás neutro não poderia ou a taxas muito mais elevadas do que poderia ser conseguido por meio de aquecimento, por exemplo. Isso acontece devido às muitas espécies diferentes criadas no plasma, que dependem de muitos fatores, como a composição do gás, a intensidade do campo elétrico, as temperaturas de elétrons, entre outros [16]. Elétrons e íons são apenas uma pequena parte do ambiente de plasma, que também pode incluir moléculas ou átomos com elétrons excitados - ainda ligados, mas em maiores níveis de energia do que o estado fundamental e, portanto, mais propensos a reação; fragmentos neutros excitados ou ionizados das moléculas; átomos neutros excitados ou ionizados que foram separados das moléculas; moléculas metaestáveis novas formadas a partir de espécies no meio plasma [17] [18].

O plasma é um gás ionizado onde os elétrons e íons coexistem. Isto pode ser alcançado através de aquecimento de gases a temperaturas muito elevadas ou submetendo-os a campos eletro-magnéticos fortes. Ambos os processos são capazes de remover elétrons dos átomos e moléculas. Quando as moléculas estão presentes no plasma, as suas ligações podem também ser quebradas pela colisão com elétrons ou íons, gerando novas moléculas instáveis e espécimes monoatômicos, sendo os dois altamente reativos. Essas colisões criam um processo de ionização em cascata, criando novos íons e elétrons, que são compensadas pela recombinação dessas duas amostras até que o plasma atinge o equilíbrio [19].

Plasmas laboratoriais ou industriais, também chamados de "plasmas tecnológicos", são gerados por campos elétricos ou eletromagnéticos e, geralmente, têm baixa temperatura, que pode ser tão baixa quanto a temperatura ambiente, a fim de evitar danos para os materiais a serem tratados. Embora sejam necessárias temperaturas elevadas para manter a ionização, é possível manter a temperatura percebida do plasma baixa com um baixo grau de ionização. Isto significa que apenas uma fração (por exemplo, menos de 1% para plasmas de baixa temperatura) de todos os átomos e moléculas do gás é ionizada em algum dado momento. Como consequência, a energia cinética média das moléculas, átomos e íons é baixa, enquanto que os elétrons são acelerados a altas velocidades, por sua massa ser muito menor. O resultado é chamado de "plasma a frio", que está fora de equilíbrio térmico, isto é, com elétrons "quentes" e "partículas pesadas frias", isto é, átomos, moléculas e íons. [19] [20].

É mais fácil de se conseguir plasma a frio a pressões abaixo da atmosférica, que é a razão pela qual a maioria dos tratamentos com plasma é feita em vácuo, tipicamente entre 0,1 e 100 Pa, dependendo da aplicação e da técnica específica utilizada. Devido às condições de operação mais simples, processos de plasma à pressão atmosférica ganharam popularidade nos últimos tempos, embora eles tenham os seus próprios inconvenientes, tais como um maior consumo de gás de processo, baixo controle das reações que ocorrem e temperaturas mais elevadas devido ao maior grau de ionização necessário para manter uma descarga de plasma à pressão atmosférica [20].

As condições de tratamentos com plasma encontrados na literatura variam muito devido a diferentes técnicas de montagem, geometrias de reatores de plasma, gases usados, fibras tratadas e assim por diante.

Diversos gases podem ser utilizados para criar o plasma, como o Argônio, por exemplo. Embora o argônio seja um gás inerte, o plasma de argônio pode modificar a superfície da fibra de diversas maneiras. O plasma de argônio cauteriza a superfície da fibra por meio da colisão de partículas energéticas como íons de argônio o que introduz micro incrustações, alterando a rugosidade da superfície da fibra. Além disso o plasma de argônio também altera quimicamente a fibra através de radicais ou íons de argônio que rompem algumas ligações. Ligações rompidas podem ser completadas por grafitação ou ligações cruzadas durante o processo, enquanto não há contato com nenhum outro gás, ou inclusão de grupos oxigenados depois da exposição da superfície tratada à atmosfera[20].

2.6 TENSÃO SUPERFICIAL

Tensão superficial é um efeito físico que ocorre na interface entre duas fases químicas. Ela faz com que a camada superficial de um líquido venha a se comportar como uma membrana elástica. Esta propriedade é causada pelas forças de coesão entre moléculas semelhantes, cuja resultante vetorial é diferente na interface. Enquanto as moléculas situadas no interior de um líquido são atraídas em todas as direções pelas moléculas vizinhas, as moléculas da superfície do líquido sofrem apenas atrações laterais e internas. Este desbalanço de forças de atração que faz a interface se comportar como uma película elástica como um látex [21].

Por causa da tensão superficial, alguns objetos mais densos que o líquido podem flutuar na superfície, caso estes se mantenham secos sobre a interface. Este efeito permite, por exemplo, que alguns insetos caminhem sobre a superfície da água e que poeira fina não afunde. A tensão superficial também é responsável pelo efeito de capilaridade, formação de gotas e bolhas, e imiscibilidade entre líquidos polares e apolares (separação de óleo e água) [21].

A tensão superficial surge nos líquidos como resultado do desequilíbrio entre as forças agindo sobre as moléculas da superfície em relação àquelas que se encontram no interior da solução. As moléculas de qualquer líquido localizadas na interfase líquido-ar realizam um número menor de interações intermoleculares comparadas com as moléculas que se encontram no interior do líquido. A força resultante que atrai as moléculas da superfície de um líquido para o seu interior torna-se o principal obstáculo

para a formação de bolhas, gotas e a nucleação de cristais em líquidos. Como estas forças de coesão tendem a diminuir a área superficial ocupada pelo líquido, observamos frequentemente gotas adotarem a forma esférica. Pela mesma razão ocorre a formação dos meniscos, e a conseqüente diferença de pressões através de superfícies curvas ocasiona o efeito denominado capilaridade. A esta força que atua na superfície dos líquidos dá-se o nome de tensão superficial e, geralmente, quantifica-se a mesma determinando-se o trabalho necessário para aumentar a área superficial¹. Em geral, as discussões em sala de aula sobre a importância da tensão superficial restringem-se a sua relação com o que se convencionou chamar de “molhabilidade”. Assim, quanto menor a tensão superficial maior a facilidade para um líquido se espalhar [21].

Donnet e Brendle [22] atestaram que a condição necessária para boa adesão fibra-matriz é a energia de superfície da fibra, que precisa ser mais alta ou igual à da matriz e que o tratamento de plasma é um método limpo e adequado para tal. Os componentes polares adicionados à estrutura da fibra são parte importante desse processo, além de o processo de alteração física da superfície da fibra, que após o tratamento fica bastante reativo ao ar atmosférico, auxiliar no processo de ancoragem mecânica [22].

Park *et al.* [23] segue a mesma conclusão notando que o tratamento com plasma pode melhorar significativamente a adesão da fibra-matriz introduzindo grupos funcionais polares ou excitados ou mesmo uma nova camada polimérica que pode formar ligações covalentes ou secundárias primárias fortes entre a fibra e a matriz epoxi e também pela rugosidade superficial da fibra que serve para aumentar o intertravamento mecânico entre a fibra e a matriz [23].

3. MOTIVAÇÃO

Conforme explicitado acima, um dos importantes fatores que influenciam nas propriedades mecânicas dos materiais compósitos reforçados por fibras é a interação entre fibra e matriz. Considerando o comprimento da fibra e a interação química entre fibra e matriz, a adesão criada nessa interface é que vai garantir que o material compósito tenha sua resistência mecânica efetiva através da transferência de carga da matriz para a fibra, da proteção da fibra pela matriz, da capacidade da matriz manter as

fibras unidas, entre outros. Por isso é muito importante que a adesão entre fibra e matriz seja o mais efetiva possível, quanto melhor a adesão da fibra com a matriz, melhor será o resultado em termos de resistência mecânica. Essa é a motivação para estudar tratamentos que sejam capazes de alterar a superfície tratada, seja da matriz ou da fibra, objetivando melhorar essa interação. Os resultados de alguns estudos já realizados nessa área estão apresentados abaixo.

Silva [24] mostrou que por meio de tratamento superficial por plasma foi possível melhorar a adesividade do compósito estudado, resultante do aumento da superfície de contato entre o reforço fibroso e a matriz polimérica. Liu et al. [25] conseguiram, através de tratamento ultrassônico das fibras de aramida um aumento na energia livre superficial, fazendo com que a adesão molecular na interface fibra-matriz fosse melhorada, o que refletiu na maior capacidade de transferência de carga. No estudo de Tarantili et al. [26] fibras de aramida tiveram sua superfície modificada por meio de um tratamento químico com uma solução de cloreto de metacrilato em tetracloreto de carbono e com isso a superfície da fibra foi alterada. O resultado foi que a resistência à tração da fibra diminuiu, no entanto as propriedades flexurais tiveram uma melhora, o que mostra uma melhora na interação fibra-matriz.

É possível notar que os estudos que já foram realizados da interação fibra-matriz a partir de um material compósito com fibra de aramida e matriz epóxi não tiveram enfoque sobre as propriedades mecânicas do material ou utilizaram métodos não ecologicamente corretos. O objetivo do presente trabalho é estudar um método que seja mais ecologicamente amigável, o tratamento de plasma, e avaliar não só a alteração da interação fibra-matriz, mas também a resistência mecânica do material tratado. Abaixo estão relacionados alguns trabalhos nessa área que serviram como base para a escolha dos parâmetros dos experimentos realizados para essa dissertação.

Através de tratamento superficial por plasma Silva [24] mostrou que foi possível uma melhora na adesividade do compósito estudado, resultante do aumento da superfície de contato entre o reforço fibroso e a matriz polimérica. Já Caixia Jia et al. [27] pôde demonstrar que o tratamento de plasma tem grande influência nas características físicas da superfície da fibra e na composição química da mesma. Seus resultados mostraram que o tratamento de plasma na fibra de aramida melhorou a

rugosidade, aumentou a concentração de oxigênio e grupos funcionais contendo oxigênio e elevou a molhabilidade da superfície.

Quanto ao tipo de gás usado para a criação do plasma, Carlotti and Mas [28] testaram plasmas de argônio e oxigênio e concluíram que o tratamento de plasma aumenta a rugosidade da superfície da fibra, aumentando a adesividade, aumenta também a molhabilidade e a energia superficial de fibras poliméricas. Foi possível notar que os resultados obtidos com o plasma de argônio tiveram maior elevação da ancoragem mecânica entre fibra e matriz do que os com plasma de oxigênio. Isso pode ser explicado por Jang [29] que concluiu que o tratamento da fibra com plasma de argônio induz a criação de micro incrustações o que eleva a adesão com a matriz. Porém em tratamentos muitos longos, a partir de 5 minutos, a modificação química da superfície da fibra começa a influenciar negativamente na adesão, pois a fibra se torna mais inerte, logo o tratamento não deve ser feito por longos períodos [29].

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 FIBRA E SISTEMA DE PLASMA

O material estudado consiste de fibra de aramida fornecida em um carretel do fabricante Du Pont. As fibras foram tratadas por plasma de argônio em um sistema de plasma, construído no próprio laboratório de Superfície e Filmes Finos - COPPE/UFRJ. O sistema é acoplado por indução com uma bobina, externa à câmara, com um material dielétrico atuando como parede do reator. O sistema conta também com uma bomba de vácuo ligada a ele. O sistema está mostrado na Figura 4-1.

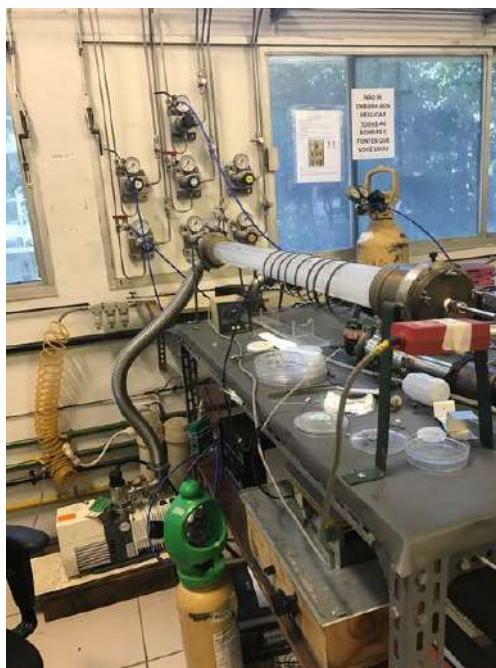


Figura 4-1 Sistema para tratamento com plasma

As fibras foram tratadas com plasma de gás Argônio com pressão de trabalho de 4×10^{-1} bar após aplicação de vácuo. As potências usadas durante os tratamentos foram de 50W e 100W e para cada uma das potências foram realizados tratamentos com duração de 1, 3 e 5 minutos. Após o término de cada tratamento as fibras eram mantidas dentro do reator por mais 1 minuto e depois o vácuo era quebrado e as fibras expostas ao ar atmosférico [30].

4.2 TESTES

Para avaliar a resistência mecânica e a molhabilidade da fibra foram realizados os seguintes ensaios:

➤ Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV

A Microscopia Eletrônica de Varredura foi realizada para analisar a superfície das fibras tratadas e as modificações induzidas pelas diferentes condições de tratamento por plasma.

As análises foram realizadas no equipamento VEGA3 TESCAN em alto vácuo com diferença de potencial de 20 kV.

➤ FTIR - Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier

O FTIR foi realizado para analisar as alterações químicas na superfície da fibra resultantes do tratamento por plasma em diferentes condições.

➤ Teste de tração

O teste de tração foi realizado para analisar as propriedades mecânicas, antes e após o tratamento por plasma, do material quando submetido à forças trativas.

Os testes foram realizados no equipamento EMIC linha DL 10.000 apresentado na Figura 4-2 utilizando célula de carga de 200 kg e velocidade de 100 mm/s. Os corpos de prova foram preparados com 30 cm de comprimento e estão apresentados na Figura 4-3 [31].



Figura 4-2 EMIC DL 10.000



Figura 4-3 Corpos de prova

Sete grupos de corpos de prova foram analisados, com três corpos de provas cada, como indicado na Tabela 4-1 abaixo:

Tabela 4-1 Grupos de Corpos de Prova

Grupo	Potência utilizada (Watts)	Duração do tratamento (min)
1	50	1
2	50	3
3	50	5
4	100	1
5	100	3
6	100	5
7	Fibras sem tratamento	

➤ Tensiometria

A tensiometria foi realizada para analisar a tensão superficial crítica do material afim de avaliar a alteração na molhabilidade da fibra. O equipamento utilizado está apresentado na Figura 4-4 e utiliza o software TensioCAD. O método escolhido para avaliação da tensão crítica foi através da lei definida por Washburn para determinar o ângulo de contato entre um líquido e um sólido através da equação:

$$M^2/T = (C \times \rho_L \times \gamma_L \times \cos\theta) / \eta_L$$

Para ângulos de contato entre 0 e 90°

Onde:

M é a variação de massa (g)

T é o tempo (s)

ρ_L é a densidade do líquido (g/cm³)

γ_L é a tensão superficial do líquido (N/m)

η_L é a viscosidade do líquido (Pa/s)

C é um parâmetro conectado ao procedimento

Para determinar C a medida é feita inicialmente usando-se heptano que é um líquido considerado molhante, o que significa que seu ângulo $\theta = 0$, logo o cosseno de θ é igual a 1.

Durante o procedimento, monitora-se o aumento de massa da fibra imersa no líquido durante determinado tempo e o software fornece um gráfico massa x tempo obtido. De posse dessas informações C passa a ser a única variável desconhecida da equação. Para diminuir a influência do ruído das medidas

obtidas pelo tensiômetro, o valor da massa usado é a média dos últimos valores medidos.

Esse mesmo procedimento foi repetido para etileno glicol, glicerina e água e com os valores dos cossenos de θ dos quatro líquidos, aplica-se o método desenvolvido por Zisman para plotar o gráfico através do qual é possível prever a tensão superficial crítica do sólido, ou seja, quando o cosseno é igual a 1. Quanto maior esse valor, mais hidrofílica a fibra.

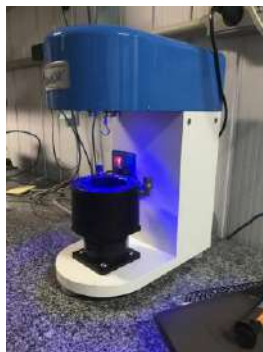


Figura 4-4 Aparelho de tensiometria

5. RESULTADOS

➤ Microscopia eletrônica de varredura – MEV

Nas imagens obtidas através de MEV, que estão dispostas nas **Erro! Fonte de referência não encontrada.**, é possível notar que, a medida em que o tempo de duração do tratamento aumenta, aumenta também a quantidade de incrustações na superfície da fibra, assim como a rugosidade. Esse comportamento acontece para ambas as potências de tratamento aplicadas, porém no tratamento com 100 Watts é possível notar que as incrustações são maiores e em maior quantidade quando comparadas com as formadas para os tratamentos com 50 Watts com o mesmo tempo de duração. Nas imagens com aumento de 20k é possível ver que também a rugosidade é aumentada quanto maior o tempo de duração dos tratamentos. Como veremos na apresentação dos resultados do teste de tração, as amostras com tratamento de 100 Watts com duração de 3 e minutos e com tratamento de 50 Watts com duração de 5 minutos apresentaram as resistências mais

elevadas, por isso as amostras com estes tratamentos forma as que passaram por uma análise mais detalhada.

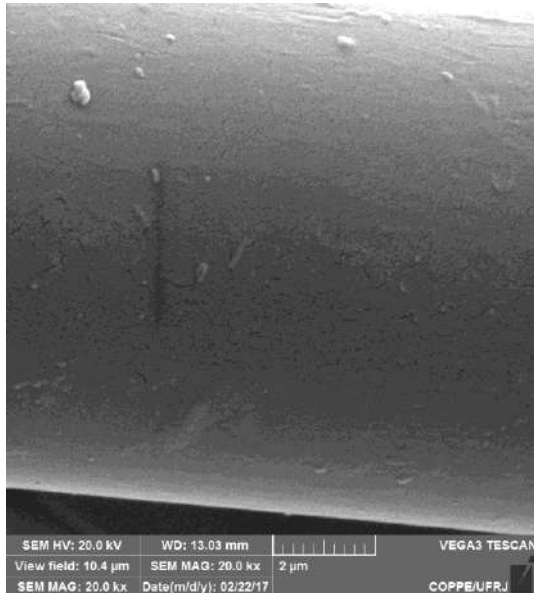


Figura 5-1 Fibra sem tratamento com aumento de 20k

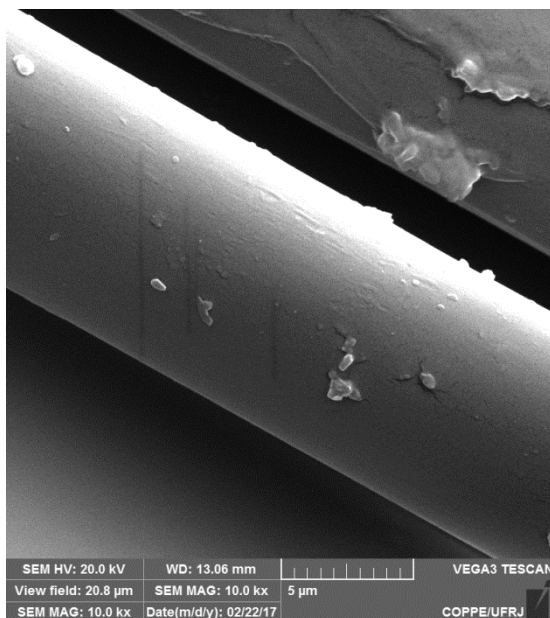


Figura 5-2 Fibra tratada com 50 Watts durante 1 minuto com aumento de 10k

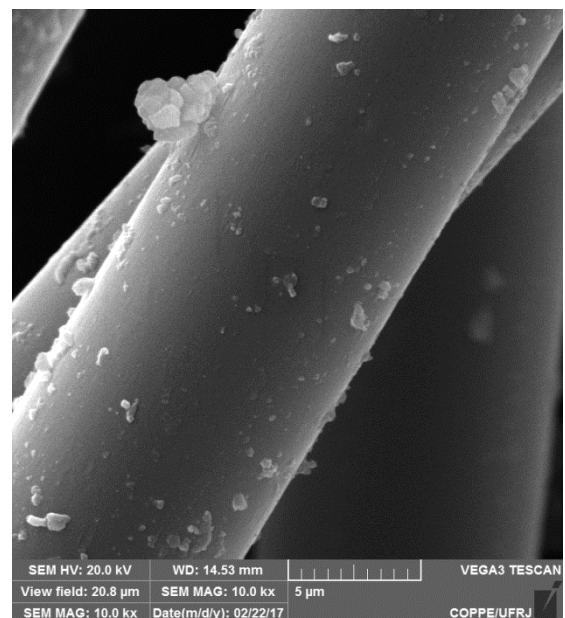


Figura 5-3 Fibra tratada com 50 Watts durante 3 minutos com aumento de 10k

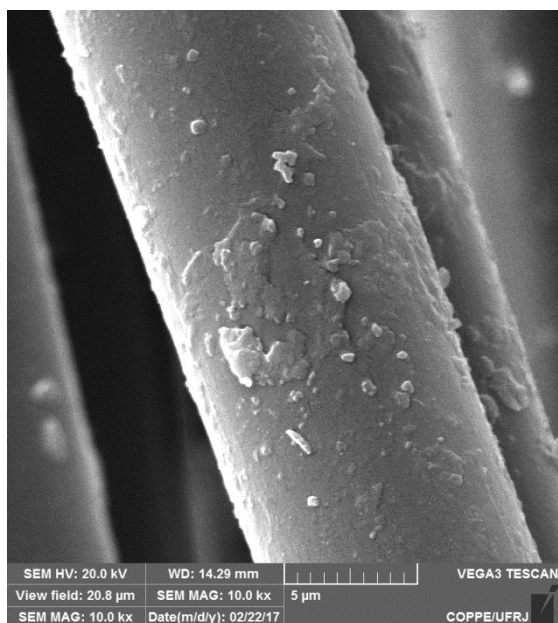


Figura 5-4 Fibra tratada com 50 Watts durante 5 minutos com aumento de 10k

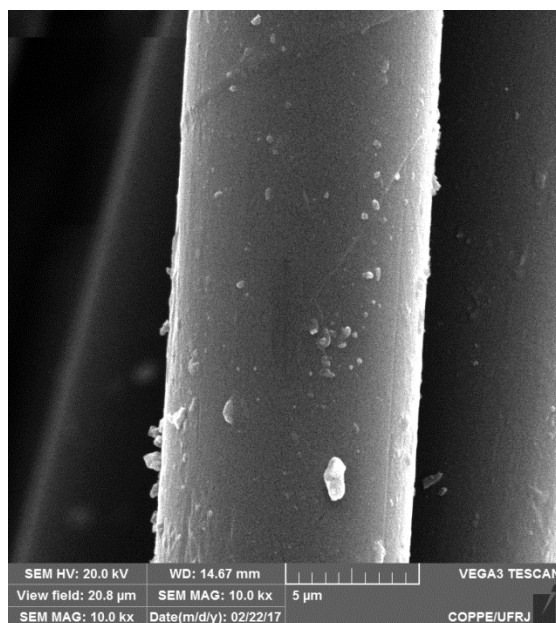


Figura 5-5 Fibra tratada com 100 Watts durante 1 minuto com aumento de 10k

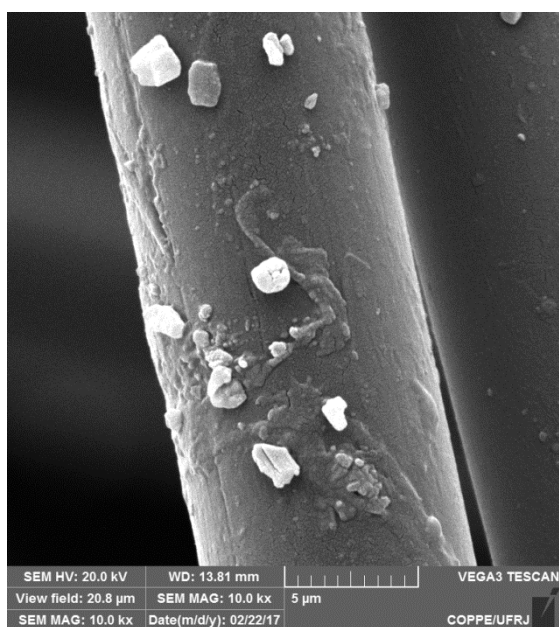


Figura 5-6 Fibra tratada com 100 Watts durante 3 minutos com aumento de 10k

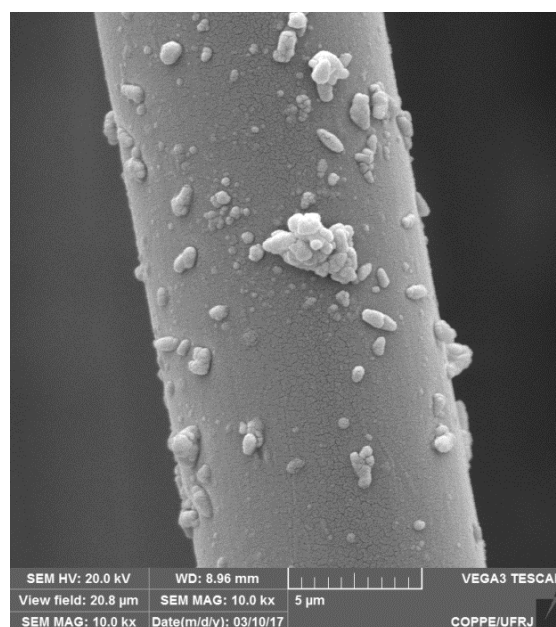


Figura 5-7 Fibra tratada com 100 Watts durante 5 minutos com aumento de 10k

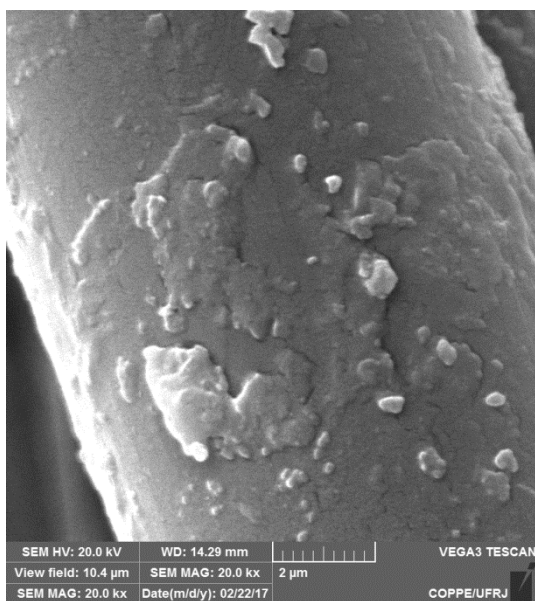


Figura 5-8 Fibra tratada com 50 Watts durante 5 minutos com aumento de 20k

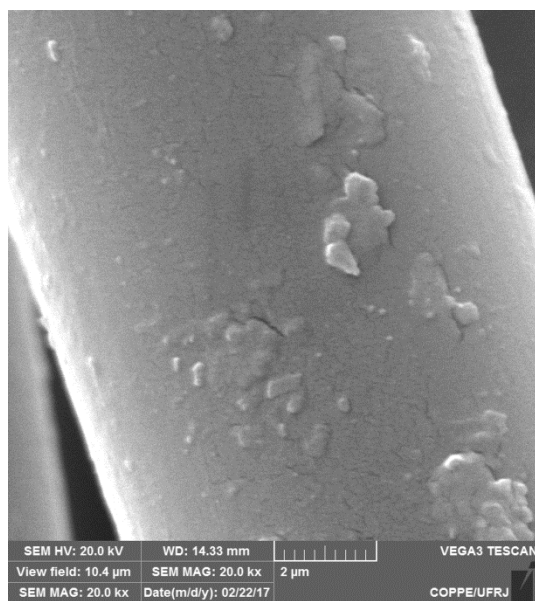


Figura 5-9 Fibra tratada com 50 Watts durante 5 minutos com aumento de 20k



Figura 5-10 Fibra tratada com 100 Watts durante 3 minutos com aumento de 20k

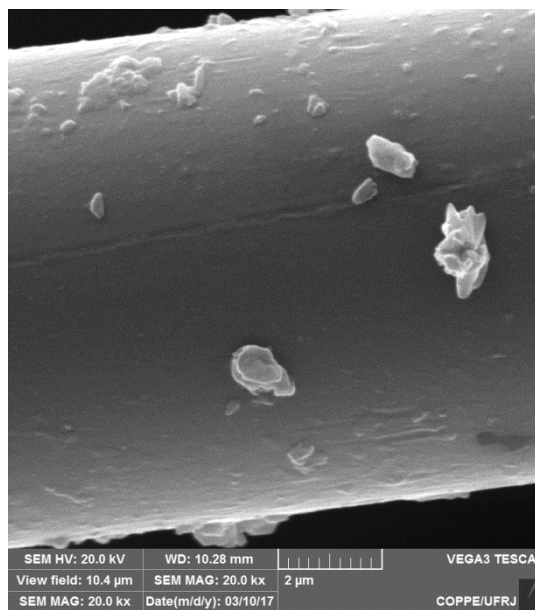


Figura 5-11 Fibra tratada com 100 Watts durante 3 minutos com aumento de 20k

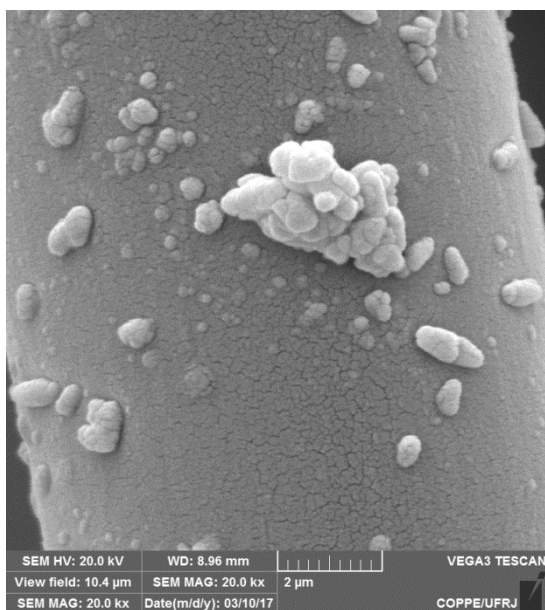


Figura 5-12 Fibra tratada com 100 Watts durante 5 minutos com aumento de 20k

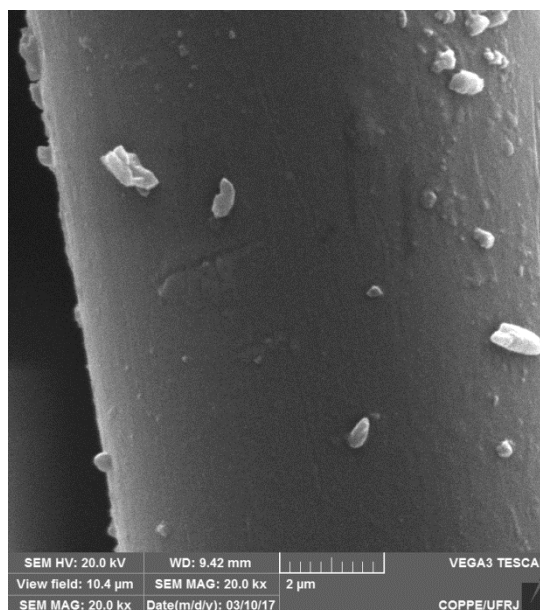


Figura 5-13 Fibra tratada com 100 Watts durante 5 minutos com aumento de 20k

➤ FTIR

O resultado do FTIR apresenta as alterações químicas, provenientes do tratamento de plasma, na superfície da fibra de aramida e está apresentado na Figura 5-14 para a fibra sem tratamento e com tratamento de 50 Watts por 5 minutos e de 100 Watts por 3 e 5 minutos. Os números de onda, cuja unidade é cm^{-1} , encontrados no espectro da aramida foram 3305 referente à ligação N-H, 1638 referente à ligação C=O acoplada à ligação C=C (chamada amida I), 1535 referente à ligação N-H acoplada às vibrações da ligação C-N (chamada amida II) 1301 referente à ligação C-N acoplada às vibrações N-H (chamada amida III) e 820 referente às vibrações fora do plano da ligação C-H ligada ao anel aromático [32]. Os espectros foram normalizados em relação ao número de onda 820 cm^{-1} , no qual todos os picos coincidem, pois essa ligação, aparentemente, não foi afetada pelo tratamento de plasma.

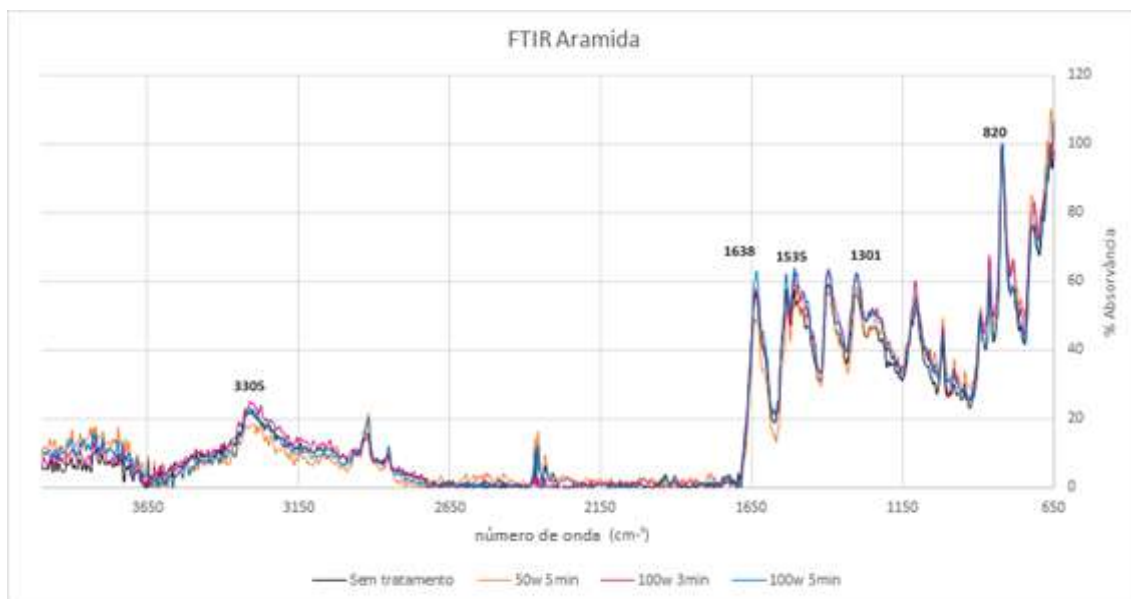


Figura 5-14 Gráfico do FTIR da fibra de aramida

A partir dos espectros apresentados na Figura 5-14 é possível notar que nenhum novo pico expressivo é encontrado após o tratamento das fibras, mas a intensidade de alguns picos existentes variou, como explicitado abaixo:

- Para o tratamento com 50 Watts por 5 minutos o pico referente ao 3305 diminuiu, podendo significar a perda da funcionalidade da amida ligada por hidrogênio, esse resultado indica a destruição das ligações de hidrogênio entre cadeias; o pico referente ao 1638 teve uma redução indicando o aumento da quantidade de ligação regular de hidrogênio entre os grupos CO e NH.
- Para o tratamento com 100 Watts por 3 minutos o pico referente ao 3305 aumentou, indicando o aumento funcionalidade da amida ligada por hidrogênio, esse resultado indica a criação de ligações de hidrogênio entre cadeias; os picos referentes ao 1535 e ao 1301 aumentaram, o que indica um aumento das amidas II e III sugerindo que os produtos com átomo de nitrogênio ligado ao anel aromático reagiram gradualmente.
- Para o tratamento com 100 Watts por 5 minutos o pico referente ao 1638 aumentou o que pode ter resultado da interrupção da ligação regular de hidrogênio entre os grupos CO e NH em cadeias adjacentes devido à cisão da

cadeia e oxidação do grupo terminal da cadeia; os picos referentes ao 1535 e ao 1301 aumentaram, o que indica um aumento das amidas II e III sugerindo que os produtos com átomo de nitrogênio ligado ao anel aromático reagiram gradualmente.

➤ Teste de tração;

A Tabela 5-1 apresenta os resultados do teste de tração realizado para as seis condições de tratamento e para a fibra sem tratamento.

Tabela 5-1 Resultados do teste de tração

	Média da força necessária para romper as fibras (N)						
	Sem Tratamento	50 W / 1 min	50 W / 3 min	50 W / 5 min	100 W / 1 min	100 W / 3 min	100 W / 5 min
Força (N)	94,8	101,09	114,34	120,3	129,75	136,51	119,29
Desvio Padrão (N)	8,69	0,38	4,36	13,69	2,38	16,96	6,91
Variação (%)	-	6,6	20,6	26,9	36,9	44,0	25,8

A partir dos valores apresentados acima é possível notar que nenhum dos tratamentos causou redução nas resistências à tração da fibra, alguns tratamentos, inclusive, apresentaram expressivo aumento chegando a 44%. As fibras tratadas com a potência de 100 Watts apresentaram valores de resistência maiores que as tratadas com potência de 50 Watts. Para a potência de 50 Watts os valores de resistência aumentaram à medida em que o tempo do tratamento aumentou também, porém, para a potência de 100 Watts a resistência atingiu seu valor mais alto para o tratamento com duração de 3 minutos e apresentou um valor mais baixo para o tratamento com duração de 5 minutos.

➤ Tensiometria

Da Figura 5-15 a Figura 5-15 está apresentado o gráfico de absorção de água para a fibra sem tratamento e para a fibra com tratamento de plasma de argônio com 50 Watts por 5 minutos e com 100 Watts por 3 e 5 minutos. Na Tabela 5-2 estão apresentados os valores para tensão superficial crítica cujos valores correspondem aos gráficos apresentados da **Erro! Fonte de referência não encontrada.** a **Erro! Fonte de referência não encontrada.**

A partir dos gráficos apresentados da Figura 5-15 a Figura 5-16 é possível notar que as fibras tratadas com a potência de 100 Watts tiveram significativo aumento na absorção de água, já a fibra tratada com a potência de 50 Watts não apresentou alteração em relação à fibra sem tratamento. Isto fica ainda mais evidenciado nos gráficos que apresentam os valores das tensões críticas encontradas para cada tratamento, pois a fibra tratada com potência de 50 Watts apresentou valor ainda menor que o da fibra sem tratamento, já as fibras tratadas com potência de 100 Watts tiveram sua tensão superficial crítica aumentada.

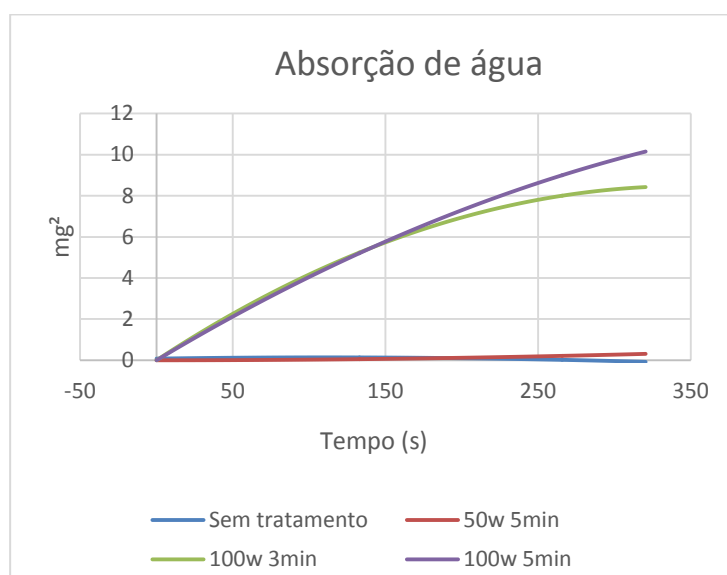


Figura 5-15 Gráfico de absorção de água pela fibra

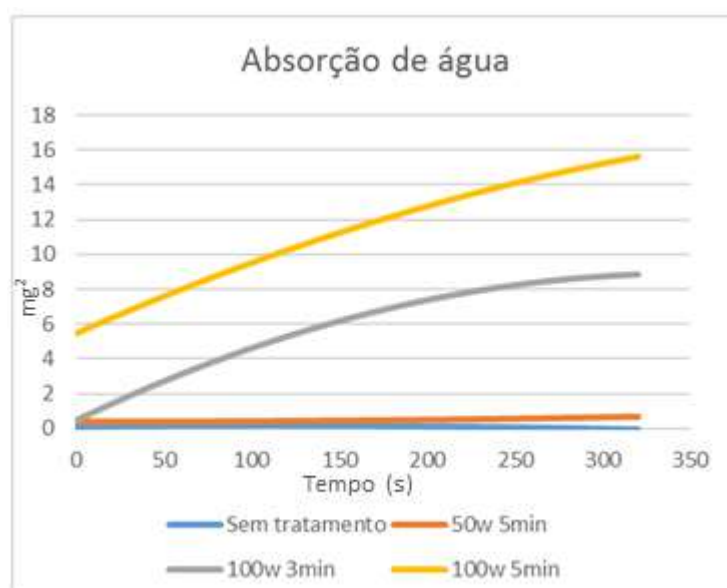


Figura 5-16 Gráfico de absorção de água pela fibra

Tabela 5-2 Valores para tensão superficial crítica da fibra

Tratamento	Tensão superficial crítica média (mN/m)	Desvio Padrão	Varição (%)
Sem tratamento	35,11	1,15	1,31
50w 5min	31,64	1,52	2,31
100w 3min	44,22	0,44	0,20
100w 5min	42,93	0,18	0,03

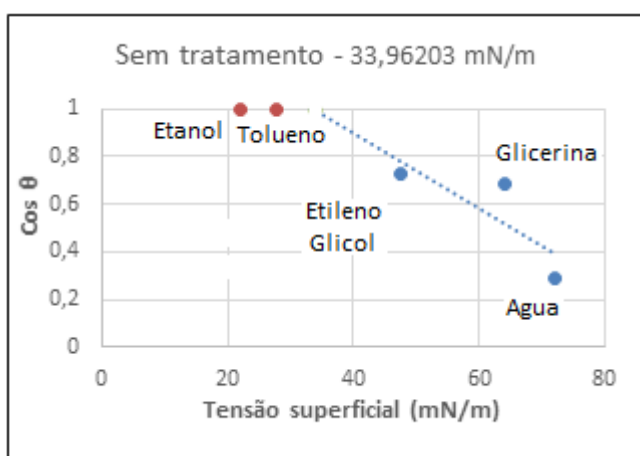


Figura 5-17 Tensão crítica da fibra sem tratamento

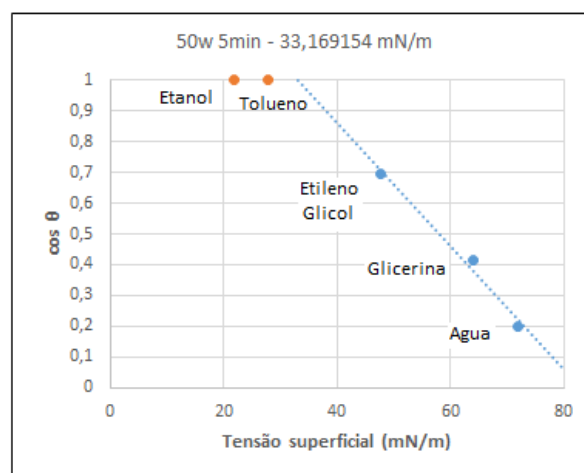


Figura 5-18 Tensão crítica da fibra sem tratamento

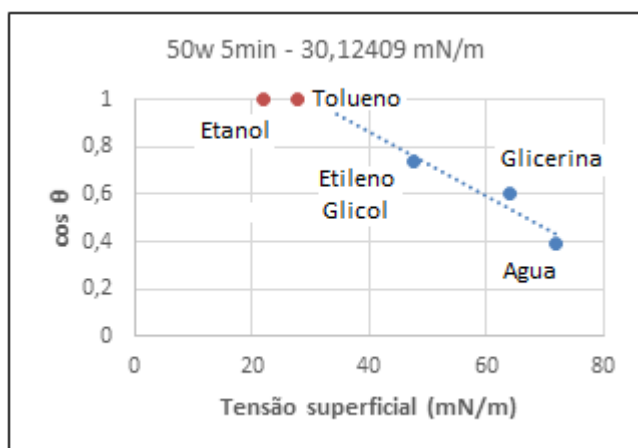


Figura 5-19 Tensão crítica da fibra tratada com 50 Watts por 5 minutos

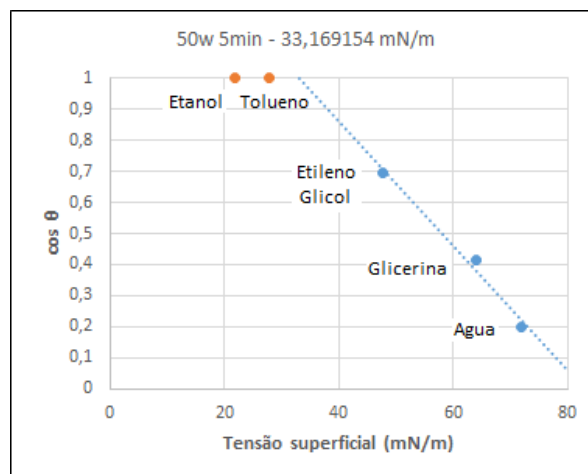


Figura 5-20 Tensão crítica da fibra tratada com 50 Watts por 5 minutos

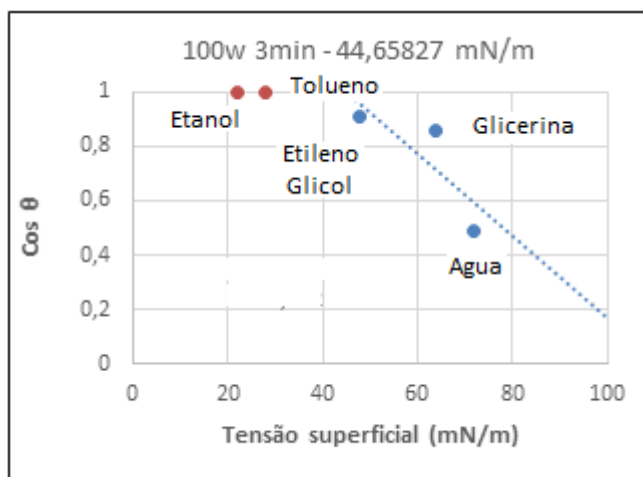


Figura 5-21 Tensão crítica da fibra tratada com 100 Watts por 3 minutos

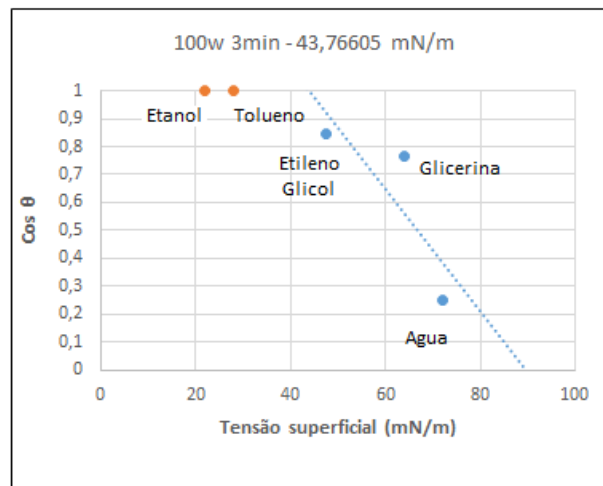


Figura 5-22 Tensão crítica da fibra tratada com 100 Watts por 3 minutos

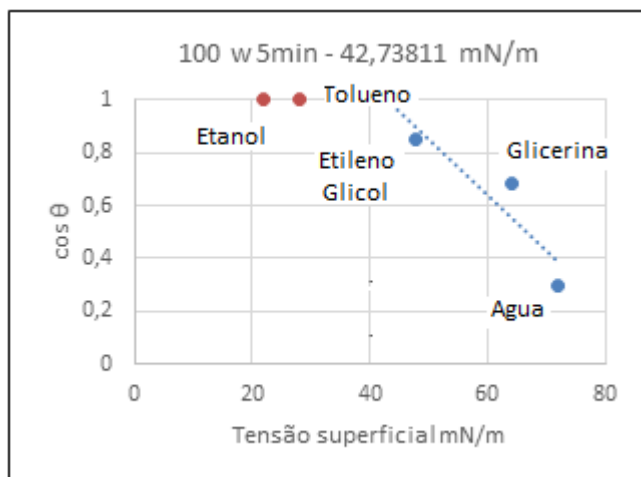


Figura 5-23 Tensão crítica da fibra tratada com 100 Watts por 5 minutos

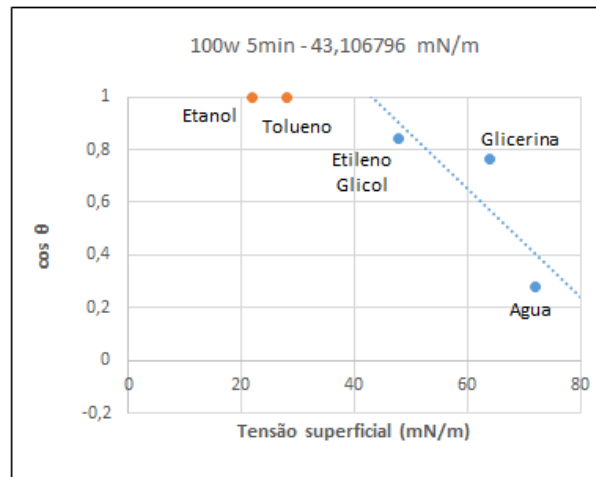


Figura 5-24 Tensão crítica da fibra tratada com 100 Watts por 5 minutos

6. DISCUSSÃO

Como a principal função da fibra em um material compósito é servir de reforço para a matriz, provendo resistência mecânica, e a fibra de aramida tem seu uso justificado exatamente por apresentar alta resistência mecânica, é fundamental que essa propriedade seja preservada. Por isso, quando buscamos um método que vise melhorar a interação fibra-matriz da aramida, que, por ser fraca, é umas das desvantagens de aplicação desta fibra, há de se garantir que o tratamento não influencie negativamente na resistência mecânica.

Os resultados do teste de tração mostram que o tratamento de plasma com argônio não reduziu a resistência mecânica da fibra de aramida e, em alguns casos, conseguiu, inclusive, aumentar o valor da mesma. Já a tensiometria demonstrou que a molhabilidade da fibra aumentou consideravelmente para as fibras tratadas com 100 Watts por 3 e 5 minutos, porém não teve alteração para as fibras tratadas com potência de 50 Watts por 5 minutos. O aumento da molhabilidade, de acordo com Donnet e Brendle [22] e Park *et al.* [23], indica a melhora na interação fibra-matriz, uma melhor adesão.

Considerando as alterações precebidas através dos espectros do FTIR a avaliação que pode ser feita é que nas duas amostras tratadas com potência de 100 Watts, por 3 e 5 minutos, há indicação de aumento do composto orgânico amina (NHx-R1,2) que, por ser hidrofílico, pode ter sido o responsável pela melhora na molhabilidade da fibra. Além disso, esse aumento do composto amina significou também um aumento nas ligações de hidrogênio (N-H), que são ligações dipolo-dipolo mais fortes do que as ligações que foram desfeitas, o que pode ter influenciado no aumento da resistência mecânica das fibras. No entanto para o tratamento com duração de 5 minutos a fibra apresentou diminuição da resistência mecânica quando comparada à fibra tratada durante 3 minutos, isso pode significar que, acima de um determinado tempo de tratamento, as alterações físicas na superfície da fibra, como o aumento da rugosidade, começam a ser prejudiciais para as propriedades mecânicas.

Em relação ao espectro obtido por meio do FTIR para a fibra tratada com potência de 50 Watts por 5 minutos, é possível notar redução do composto orgânico amina, significando redução de um composto hidrofílico e quebra de ligação de hidrogênio, além de ter tido aumento nas ligações carbonílicas, que são hidrofóbicas, o que poderia justificar o fato de a fibra não ter apresentado melhora na molhabilidade.

Por meio das imagens de MEV foi possível notar que o tratamento formou incrustações na superfície da fibra e aumentou a rugosidade da mesma, de acordo com Park *et al.* [23] esse dois fatores sugerem uma melhora no intertravamento mecânico entre fibra e matriz.

Com base no que foi analisado até aqui podemos inferir que o tratamento com plasma de argônio foi benéfico para a fibra por manter ou aumentar o valor de sua resistência mecânica, também pelo aumento da rugosidade da superfície e pela inclusão de incrustações na mesma que podem influenciar no intertravamento mecânico fibra-

matriz. No entanto, o tratamento com potência de 50 Watts não alcançou o objetivo de aumentar a molhabilidade da fibra, já o tratamento com potência de 100 Watts, sim.

Sendo assim, podemos concluir que o tratamento com plasma de argônio com potência de 100 Watts apresentou melhores resultados conseguindo alcançar todos os objetivos estipulados nesse trabalho e que, apesar de o tratamento com 50 Watts ter conseguido manter a resistência mecânica da fibra e ter apresentado alterações que podem auxiliar numa melhor adesão física com a matriz, ele não foi capaz de modificar a molhabilidade da fibra.

7. SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

- Produção de um compósito com a fibra tratada por plasma de argônio para averiguação da melhoria do intertravamento mecânico fibra-matriz;
- Tratamento da fibra de aramida com plasma de argônio a potências maiores que 100 Watts para verificar qual a potência ótima para resistência mecânica da fibra;
- Análise da duração do tratamento de plasma com gás argônio e potência de 100 Watts para determinar o tempo ótimo de tratamento;
- Tratamento da fibra de aramida com plasma de diferentes gases para comparar as alterações superficiais para diferentes gases.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Weiner, S. and Wagner, H. D., 1998, "THE MATERIAL BONE: Structure-Mechanical Function Relations", **Annual Review of Materials Science**, v. 28, pp. 271-298.
2. Chawla, K. K., **Composite Materials Science and Engineering**, 3 ed. USA, 2011.
3. Schwartz, M. M., **Composite Materials Handbook**, 2 ed. Universidade de Minnesota, USA, 1984.
4. Thomason, J.L., Vluc, M. A., 1997, "Influence of fiber length and concentration on the properties of glass fiber-reinforced polypropylene: 1. Tensile and flexural modulus", **Elsevier**, v. 27, n. 6, PP.477-484.
5. Polanco, P. C., **Polímeros Industriais: Kevlar y Nomex**, Universidad de Valladolid, Espanha, 2005.
6. Matthews, F. L., Rawlings, R. D., **Composite Materials: Engineering and Science**. **Chapman and Hall**, 1 ed, Imperial College London, UK, 1994.
7. Elmajdoubi, M., Vu-Khanh, T., "Effect of cooling rate on fracture behaviour of polypropylene", **Elsevier**, v. 39, n. 2, pp.117-126, 2003.
8. Davis, H. E., Troxell, G. E., Hauck, G. F. W., **The testing of engineering materials**, 4 ed. Nova York, McGraw- Hill, 1982.
9. Billmeyer, F W., **Textbook of Polymer Science**, 3 ed., John Wiley & Sons, Inc, Nova York, 1984.
10. De, S. K., White, J. R., **Short Fibre-Polymer Composites**, Elsevier Science, 1 ed. England, 1996.
11. Zacharuk, M., Becker, D., " Estudo da reação entre polietileno glicol e resina epoxídica na presença de N,N-dimetilbenzilamina", **Polímeros**, v.21, n.1, pp.73-77, 2011.

12. Faruk, O., Matuana, L.M., "Nanoclay reinforced HDPE as a matrix for wood-plastic composites", **Composites Science and Technology**, v. 68, n.9, pp. 2073-2077, 2008.
13. La Mantia, F. P., Morreale, M., "Composites Part A: Applied Science and Manufacturing", **Elsevier**, v.42, n.6, pp. 579-702, 2011.
14. Karger-Kocsis, J., Mahmood, H., Pegoretti, A., "Progress in Materials Science", **Elsevier**, v.73, pp.1-158, 2015.
15. Kusano Y., Andersen, T. L., Michelsen, P. K., "Ultrasound enhanced plasma surface modification at atmospheric pressure", in: **Surface Engineering**, v. 28, pp. 453-457, 2012.
16. Tezani, L. L *et al.*, "Chemistry studies of SF₆/CF₄, SF₆/O-2 and CF₄/O-2 gas phase during hollow cathode reactive ion etching plasma", **Vacuum**, v. 106, pp. 64-68, 2014.
17. Bogdanowicz, R., "Investigation of H₂: CH₄ plasma composition by means of spatially resolved optical spectroscopy", **ACTA PHYSICA POLONICA A**, v. 114, n. 6, pp. 33-38, 2008.
18. Pappas, D., " Surface modification of polyamide fibers and films using atmospheric plasmas", **Elsevier**, v. 201, n. 7, pp. 4384-4388, 2006
19. Goldston, R. J., Rutherford, P.H., **Introduction to Plasma Physics**, Taylor and Francis Group, 1 ed. New York, 2000.
20. Mukhopadhyay, S., Fanguero, R., "Physical Modification of Natural Fibers and Thermoplastic Films for Composites", **Journal of Thermoplastic Composite Materials**, v. 22, pp. 135-162, 2009.
21. Behring, J. L., *et al.*, "Adaptação No Método Do Peso Da Gota Para Determinação Da Tensão Superficial: Um Método Simplificado Para A Quantificação Da Cmc De Surfactantes No Ensino Da Química", **Química Nova**, v. 27, pp. 492-495, 2004.
22. Donnet, *et al.*, "Plasma Treatment Effect on the Surface Energy of Carbon and Carbon Fibers", **Pergamon Journals**, v. 24, pp. 757-770, 1986.

23. Park, J. M., Kim, D. S., Kim, S., R., "Improvement of interfacial adhesion and nondestructive damage evaluation for plasma-treated PBO and Kevlar fibers/epoxy composites using micromechanical techniques and surface wettability", **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 264, pp. 431-445, 2003.
24. da Silva, S. V. O., **Modificação da Adesividade de Fibras de p-aramida através de tratamento Superficial por Plasma**, UFRJ, Brasil, 2011, consultado via <http://monografias.poli.ufrj.br/monografias/monopoli10004400.pdf>.
25. Liu, L., *et al.* "Ultrasonic treatment of aramid fiber surface and its effect on the interface of aramid/epoxy composites", **Applied Surface Science**, v. 254, n. 9, pp. 2594-2599, 2008.
26. Tarantili, P.A, Andreopoulos, A.G., "Mechanical properties of epoxies reinforced with chloride-treated aramid fibers", **Journal of Applied Polymer Science**, v. 65, n. 2, pp. 267–276, 1997.
27. Jia, C., *et al.*, "Surface treatment of aramid fiber by air dielectric barrier discharge plasma at atmospheric pressure", **Elsevier**, v. 257, n. 9, pp. 4165–4170, 2011.
28. Carlotti, C., Mas, A., "Improvement of Adhesion of PET Fibers to Rubber by Argon-Oxygen Plasma Treatment", **Journal of Applied Polymer Science**, v. 69, n. 12, pp. 2321–2330, 1998.
29. Moon, S. I., Jang, J., "The mechanical interlocking and wetting at the interface between argon plasma treated UHMPE fiber and vinylester resin", **Journal of Materials Science**, v. 34, n. 17, pp. 4219–4224, 1999.
30. Cordeiro, R. C., **Plasma Treatment of Natural Fibers to Improve the Fiber-Matrix Interface in Polymeric Matrix Composite**, D.Sc., COPPE/UFRJ, 2016.
31. Benloulo, I. S. C., *et al.*, "Dynamic tensile testing of aramid and polyethylene fiber composites", **International Journal of Impact Engineering**, v. 19, n. 2, pp. 135-146, 1997.
32. Liu, X., Yu, W., Pan, N., "Evaluation of High Performance Fabric Under Light Irradiation", **Journal of Applied Polymer Science**, v. 120, n. 1, pp. 552-556, 2011.